

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-147058

(43)Date of publication of application : 02.06.1998

(51)Int.Cl.

B41M 5/00
B05D 5/04
B32B 27/00
C08J 7/04

(21)Application number : 09-248463

(71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 12.09.1997

(72)Inventor : TAKEMURA KOJI
KAMIMURA HIROYUKI

(30)Priority

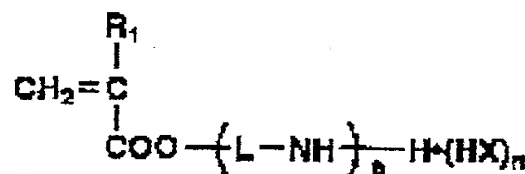
Priority number : 08247733 Priority date : 19.09.1996 Priority country : JP

(54) INK-JET RECORDING SHEET

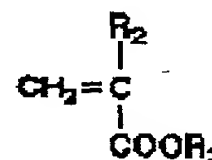
(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To maintain image quality and light resistance and improve water resistance, release resistance and humidity resistance, by adding to an ink-receiving layer set on a supporting body at least one of polymers having a polymerization unit formed from a plurality of monomers expressed by the formula.

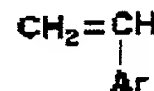
SOLUTION: In an ink-jet recording sheet having an ink-receiving layer on a supporting body, at least one of polymers having a polymerization unit formed from monomers expressed by formulae I-III is added to the ink-receiving layer. In the formulae, R₁, R₂ are each a hydrogen atom or lower alkyl group, R₃ is an alkyl group, L is a divalent bond group, Ar is an aryl group, X is an anion, (n) is 0 or 1, (a) is an integer of 1-100. The ink-receiving layer contains a water-soluble polymer and/or gelatin, and the water-soluble polymer and/or gelatin is one selected from polyvinyl alcohol, modified polyvinyl alcohol, etc.



I



II



III

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-147058

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月2日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I
B 4 1 M 5/00		B 4 1 M 5/00 B
B 0 5 D 5/04		B 0 5 D 5/04
B 3 2 B 27/00		B 3 2 B 27/00 F
C 0 8 J 7/04		C 0 8 J 7/04 H

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願平9-248463	(71) 出願人	000001270 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
(22) 出願日	平成9年(1997) 9月12日	(72) 発明者	竹村 幸治 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会 社内
(31) 優先権主張番号	特願平8-247733	(72) 発明者	上村 裕之 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会 社内
(32) 優先日	平8(1996) 9月19日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 インクジェット用記録シート

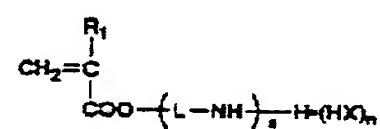
(57) 【要約】

【課題】 画質と耐光性を維持しつつ、かつ耐水性、耐剥がれ性、耐湿性に優れたインクジェット用記録シートを提案する。

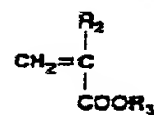
【解決手段】 支持体の少なくとも一方の側にインク受容層を設けてなるインクジェット用記録シートにおいて、該インク受容層が下記一般式 (K)、(L) 又は (M) で表されるモノマーから形成される重合単位を有するポリマーを少なくとも1種を含有することを特徴とするインクジェット用記録シート。

【化1】

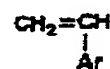
一般式(K)



一般式(L)



一般式(M)

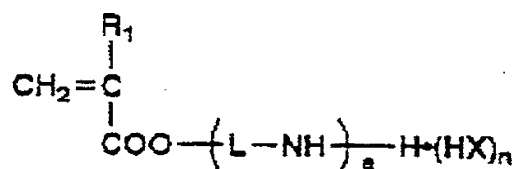


式中、R₁、R₂は水素原子または置換されても良い低級アルキル基を表し、R₃はアミノ基を除く置換基で置換されても良いアルキル基を表し、Lは2価の連結基を表し、Arは置換されても良いアリール基を表し、Xはアニオンを表し、nは0又は1を表す。αは1～100までの整数を表す。

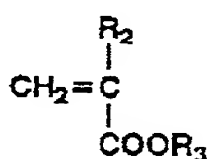
【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体の少なくとも一方の側にインク受容層を設けてなるインクジェット用記録シートにおいて、該インク受容層が下記一般式(K)で表されるモノマー、(L)で表されるモノマー及び(M)で表される

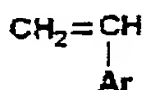
一般式(K)



一般式(L)



一般式(M)



〔式中、 R_1 、 R_2 は水素原子または置換されても良い低級アルキル基を表し、 R_3 はアミノ基を除く置換基で置換されても良いアルキル基を表し、 L は2価の連結基を表し、 Ar は置換されても良いアリール基を表し、 X はアニオンを表し、 n は0又は1を表す。 a は1～100までの整数を表す。〕

【請求項2】 前記一般式(K)で表されるモノマー、(L)で表されるモノマー及び(M)で表されるモノマーから形成される重合単位を有するポリマーのインク受容層における総含有量が0.1以上5.0g/m²以下であることを特徴とする請求項1記載のインクジェット用記録シート。

【請求項3】 インク受容層が水溶性ポリマー及び/またはゼラチンを含有することを特徴とする請求項1又は2記載のインクジェット用記録シート。

【請求項4】 前記水溶性ポリマー及び/またはゼラチンがポリビニルアルコール類、変性ポリビニルアルコール類、ポリビニルピロリドン類、ポリアルキレンオキサイド類、酸処理ゼラチンから選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項3記載のインクジェット用記録シート。

【請求項5】 支持体がポリオレフィン被覆紙またはフィルムであることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項記載のインクジェット用記録シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

モノマーから形成される重合単位を有するポリマーを少なくとも1種含有することを特徴とするインクジェット用記録シート。

【化1】

【発明の属する技術分野】 本発明はインクジェット用記録シートに関し、詳しくは優れた画質、高濃度をを實現し、かつ耐水性、耐はがれ性、耐光性に優れたインクジェット用記録シートに関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、パーソナルコンピュータの普及に伴い、インクジェット記録方式のプリンターが急速に普及している。特に高画質が要求される印刷分野やデザイン分野においてその利用が注目されている。

【0003】 インクジェット記録方式に使用される記録シートとしては、従来、通常の紙やインクジェット記録紙またはフィルムと称される支持体上にコート層或いはインク受容層を設け、インクのにじみや重なりを向上させ、高解像度を實現して来ている。

【0004】 ところが、インクジェット記録方式はインクを直接吐出させ、画像を形成させるために水溶性インクを用いるケースが多く、耐水性や乾燥性、耐湿性などいくつかの問題が生じている。中でも、耐水性、耐湿性への問題点は未だ解決されていないのが現状である。

【0005】 インクジェット記録方式で使用されるインクのほとんどが、水溶性インクであり、画像形成後、十分乾いた状態でも水に濡れると一度定着された染料が再溶解し、ドットの形状や濃度を維持することができない。

【0006】 また、水に濡れたあと、指や紙で拭き取る場合、コート層の強度が弱いと、ふき取った際に剥がれ

や付着が生じやすい。

【0007】例えば、濡れた手で触れた場合、画像部に水が付着し、すばやく拭き取っても、色抜けが生じたり、膜がはがれてしまい、仕上がりとしての価値が下がってしまう。

【0008】さらに、湿度の高い条件では色にじみが生じ、長期に渡る保存には全く適さないものであった。

【0009】つまり、今までのインクジェット用記録シートは印刷物やコピーに比べ、その取り扱い環境や用途に制限があった。例えば、大判用プリンターでポスターなどを作成する場合は、人が触れない場所や雨の掛からない場所に置いたり、保管や持ち運ぶ場合は、ファイルに挟んだり、袋に入れるなど十分な配慮が必要であった。

【0010】これらの問題を改善するために、インクからのアプローチとしては顔料を用いる検討がなされているが、ノズルへの目詰まりの問題や分散技術などの課題も多く、ほとんど実用化に至っていない。

【0011】また、記録シートのアプローチとしては、特に業務用分野では印字後ラミネート加工を施す等の工夫がなされているが、コスト高となるため、ユーザーに取っては好ましいものではなかった。

【0012】以上のようなことから、印字後の取り扱い性に優れたシートの要求が望まれていた。

【0013】耐水性を解決する手段としては以前から様々な検討がなされてきた。例えば、特開昭57-64591号には、耐水化剤を含有させて、耐水性を向上させる記載があるが、その媒染力の強さから逆に耐光性を著しく劣化させることが判った。

【0014】また、特開昭61-58788号に記載される耐水化剤も確かに媒染力はあるものの、耐水化剤自身の溶解のためか、耐剥がれ性や耐湿性に関しては十分

な効果を発揮するものではなかった。

【0015】一方、特開平6-183131号記載の耐水化剤は耐光性劣化、耐剥がれ性はかなり改良されたもののインクの吸収性を著しく阻害し、満足できる画質は得られていないことも判った。

【0016】つまり、耐水性とは単に染料との媒染力を向上させるだけでなく、耐剥がれ性、耐湿性をも含めて解決し、かつ画質、耐光性のすべてを満足させるものでなければならない。これら全てを解決することは非常に困難であった。

【0017】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は画質と耐光性を維持し、かつ耐水性、耐剥がれ性、耐湿性に優れたインクジェット用記録シートを提案することにある。

【0018】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者らが鋭意検討を重ねた結果、画質と耐光性を維持しつつ、耐水性を向上させ、かつ耐剥がれ性、耐湿性をも兼ね備えたインクジェット用記録シートを見いだすに至った。

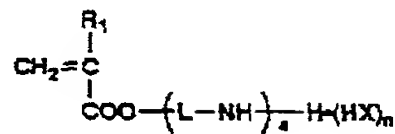
【0019】即ち、本発明の目的は、下記の構成により達成される。

【0020】(1) 支持体の少なくとも一方の側にインク受容層を設けてなるインクジェット用記録シートにおいて、該インク受容層が下記一般式(K)で表されるモノマー、(L)で表されるモノマー及び(M)で表されるモノマーから形成される重合単位を有するポリマーを少なくとも1種含有することを特徴とするインクジェット用記録シート。

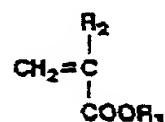
【0021】

【化2】

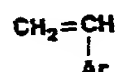
一般式(K)



一般式(L)



一般式(M)



【0022】式中、R₁、R₂は水素原子又は置換されても良い低級アルキル基を表し、R₃はアミノ基を除く置換基で置換されても良いアルキル基を表し、Lは2価の

連結基を表し、Arは置換されても良いアリール基を表し、Xはアニオンを表し、nは0又は1を表す。aは1～100までの整数を表す。

【0023】(2) 前記一般式(K)で表されるモノマー、(L)で表されるモノマー及び(M)で表されるモノマーから形成される重合単位を有するポリマーのインク受容層における含有量が0.1以上5.0g/m²以下であることを特徴とする(1)記載のインクジェット用記録シート。

【0024】(3) インク受容層が水溶性ポリマー又はゼラチンを含有することを特徴とする(1)又は(2)記載のインクジェット用記録シート。

【0025】(4) 前記水溶性ポリマー又はゼラチンがポリビニルアルコール類、変性ポリビニルアルコール類、ポリビニルピロリドン類、ポリアルキレンオキサイド類、酸処理ゼラチンから選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする(3)記載のインクジェット用記録シート。

【0026】(5) 支持体がポリオレフィン被覆紙又はフィルムであることを特徴とする(1)乃至(4)のいずれか1項記載のインクジェット用記録シート。

【0027】以下、本発明について詳細に説明する。

【0028】まず、本発明に用いられる前記一般式(K)で表されるモノマー、(L)で表されるモノマー及び(M)で表されるモノマーについて説明する。

【0029】R₁、R₂は水素原子あるいは置換されても良い低級アルキル基を表し、好ましくは、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基を表す。

【0030】R₃はアミノ基を除く置換基で置換されても良いアルキル基を表し、好ましくはメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基等である。ここで置換されても良いとは、例えば-SO₃⁻、-COO⁻、フェニル基等で置換されることをさす。

【0031】Lは2価の連結基を表し、好ましくはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、フェニレン基等である。

【0032】Arは置換されても良いアリール基を表し、好ましくはフェニル基である。

【0033】Xはアニオンを表し、好ましくはBr⁻、Cl⁻、CH₃COO⁻、NO₃⁻、(SO₄²⁻)_{1/2}等である。

【0034】これらの一般式(K)で表されるモノマー、一般式(L)で表されるモノマー及び一般式(M)で表されるモノマーから形成される重合単位を有するポリマー(以下、本発明のポリマーと称する)としては、これらのモノマーのみから得られるポリマーでも良いが、前記重合単位を含み、且つ他のビニル系モノマーを含む共重合ポリマーやグラフトポリマーであっても良い。これら共重合しても良いモノマーの共重合ポリマー中に占める割合は任意であるが、好ましくは20モル%以下、更に好ましくは10モル%以下である。

【0035】本発明のポリマーの分子量は5,000以上100,000以下であることが好ましく、特に10,000以上30,000以下の範囲が好ましい。

【0036】本発明のポリマー中に占める一般式(K)で表されるモノマー、(L)で表されるモノマー及び(M)で表されるモノマーの割合としては特に制限はないが、一般式(K)で表されるモノマーは、0.1以上30モル%以下であることが好ましく、更に好ましくは1.0以上10モル%以下の範囲である。

【0037】また、一般式(L)で表されるモノマーは、0.1以上50モル%以下であることが好ましく、一般式(M)で表されるモノマーは、0.1以上50モル%以下であることが好ましい。

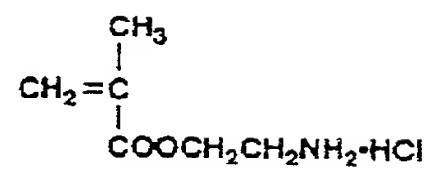
【0038】以下に、本発明に用いられる一般式(K)で表されるモノマー、(L)で表されるモノマー及び(M)で表されるモノマーの具体例を示す。

【0039】

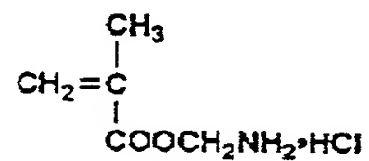
【化3】

例示化合物

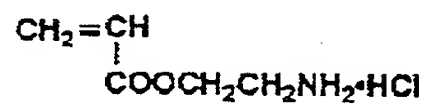
K-1



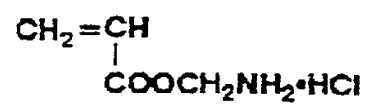
K-2



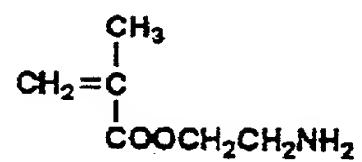
K-3



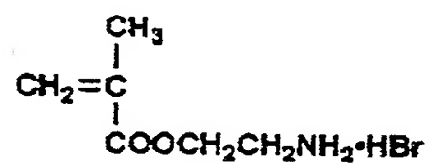
K-4



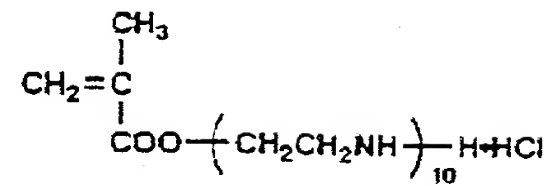
K-5



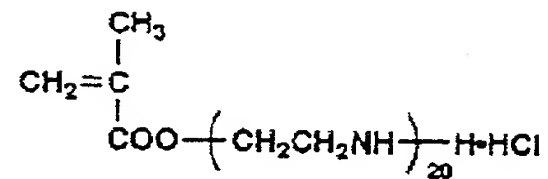
K-6



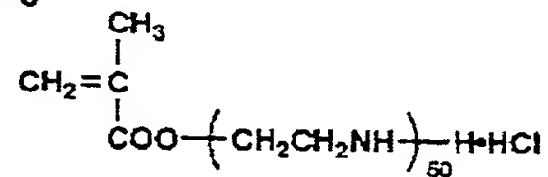
K-7



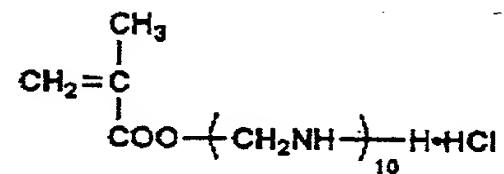
K-8



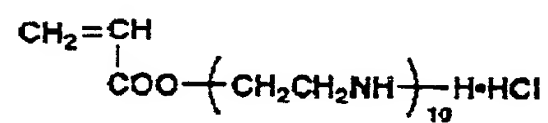
K-9



K-10



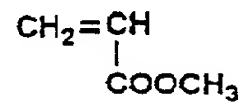
K-11



【0040】

【化4】

L-1

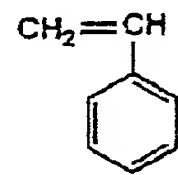
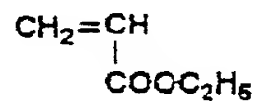


【0041】

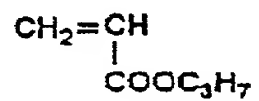
【化5】

(M-1)

L-2

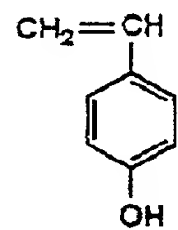
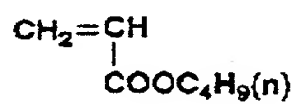


L-3

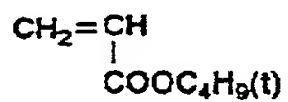


(M-2)

L-4

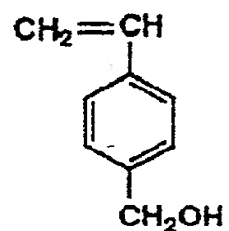
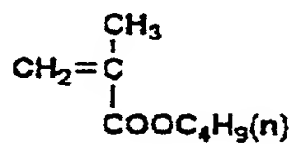


L-5



(M-3)

L-6

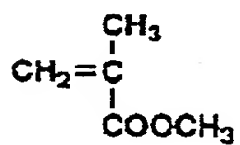


【0042】 上記モノマー単位として、形成されるポリマーの具体的例示化合物を以下に示す。

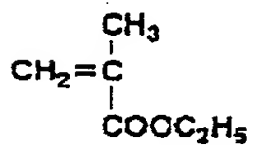
【0043】

【化6】

L-7



L-8



例示 化合物	モノマー-1	モノマー-2	モノマー-3	モノマー-4	分子量
1	K-1(3)	L-4(50)	L-7(40)	M-1(7)	10000~30000
2	K-1(5)	L-4(50)	L-8(40)	M-1(5)	10000~30000
3	K-1(7)	L-4(48)	L-6(40)	M-1(5)	10000~30000
4	K-1(10)	L-1(40)	L-7(40)	M-1(10)	10000~30000
5	K-1(15)	L-1(40)	L-8(30)	M-1(15)	10000~30000
6	K-1(20)	L-1(40)	L-6(30)	M-1(10)	10000~30000
7	K-2(3)	L-4(50)	L-7(40)	M-1(7)	10000~30000
8	K-2(5)	L-4(50)	L-8(40)	M-1(5)	10000~30000
9	K-2(7)	L-4(48)	L-6(40)	M-1(5)	10000~30000
10	K-2(10)	L-1(40)	L-7(40)	M-1(10)	10000~30000
11	K-2(15)	L-1(40)	L-8(30)	M-1(15)	10000~30000
12	K-2(20)	L-1(45)	L-8(30)	M-1(5)	10000~30000
13	K-7(3)	L-4(50)	L-7(40)	M-1(7)	10000~30000
14	K-8(3)	L-4(50)	L-7(40)	M-1(7)	10000~30000
15	K-9(3)	L-4(50)	L-7(40)	M-1(7)	10000~30000

※()内はモル%を表す。

【0044】これらの化合物は、公知の合成法を用いて合成することができる。

【0045】本発明のポリマーの添加量としては、アミン当量（一般式（K）のモル比率）によって異なるが、好ましくは0.1以上5g/m²以下の範囲である。

【0046】本発明においては、インク受容層には、高湿度条件下におけるインク乾燥性を向上させる目的で水溶性ポリマー又はゼラチンを併用することが好ましい。

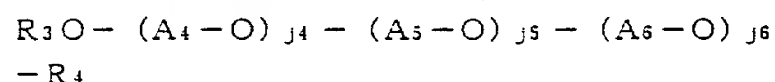
【0047】本発明に用いられるゼラチンとしては、動物のコラーゲンを原料としたゼラチンであれば何れでも使用できるが、豚皮、牛皮、牛骨を原料としたコラーゲンを原料としたゼラチンが好ましい。更にゼラチンの種類としては特に制限はないが、石灰処理ゼラチン、酸処理ゼラチン、ゼラチン誘導体（例えば特公昭38-4854号、同昭39-5514号、同昭40-12237号、同昭42-26345号、同平2-1359号、米国特許第2,525,753号、同第2,594,293号、同第2,614,928号、同第2,763,639号、同第3,118,766号、同第3132945号、同第3186846号、同第3312553号、英国特許第861,414号、同第1,033,189号等に記載のゼラチン誘導体）を単独又はそれらを組み合わせ用いることができるが、本発明ポリマーとの相溶性の点から、酸処理ゼラチンであることが好ましい。

【0048】本発明に使用することができる水溶性ポリマーとしては例えば、ポリビニルアルコール類、ポリビニルピロリドン類、ポリビニルピリジニウムハライド、各種変性ポリビニルアルコール類等のビニルホルマーおよびその誘導体（特開昭60-145879号、同60-220750号、同61-143177号、同61-235182号、同61-235183号、同61-237681号、同61-261089号参照）、ポリアルキレンオキサイド類、ポリアクリルアミド、ポリジ

メチルアクリルアミド、ポリジメチルアミノアクリレート、澱粉、酸化澱粉、ジアルデヒド澱粉、カチオン化澱粉、デキストリン、カゼイン、プルラン、デキストラン、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等の天然高分子材料またはその誘導体（特開昭59-174382号、同60-262685号、同61-143177号、同61-181679号、同61-193879号、同61-287782号等に記載）、ポリビニルエーテル、ポリグリセリン、等を挙げることができる。これらのポリマーのうち好ましくはポリビニルピロリドン類、ポリビニルアルコール類、変性ポリビニルアルコール類、ポリアルキレンオキサイド類である。

【0049】本発明で用いることができるポリアルキレンオキサイド類としては、例えばポリエチレンオキサイド類、ポリエチレングリコール類、ポリプロピレングリコール類又は下記一般式〔P〕で示される化合物等が挙げられる。

【0050】一般式〔P〕



式中、A₄、A₅、A₆はそれぞれ置換、無置換の直鎖または分岐のアルキレン基を表すが、すべてが同一となることはない。R₃、R₄は同一であっても異なっても良く、それぞれ水素原子、置換、無置換のアルキル基、アリール基、アシル基を表す。

【0051】それぞれの置換基としては、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホニル基、アルコキシ基、カルバモイル基、スルファモイル基があげられる。好ましく用いられるものとしては、R₄、R₅が水素原子であり、A₄、A₅、A₆がそれぞれ無置換のものである。また最も好ましいものとしては、A₄、A₅、A₆が-CH₂CH₂-又は-CH(CH₃)-CH₂-である。

【0052】 j_4, j_5, j_6 は、それぞれ0または0～500の整数を表す。ただし、 $j_4 + j_5 + j_6 \geq 5$ である。

【0053】これらのうちで、好ましく用いられるのは j_4, j_5, j_6 のうち少なくとも1つが15以上のものであり、さらに好ましく用いられるのは20以上のものである。

【0054】また、一般式〔P〕で示される化合物が例えば2種類のモノマーA、Bを混ぜて共重合させた共重合体となる場合は、以下に示される配列のものも含まれる。

【0055】 $-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-$

$-A-A-B-A-B-B-A-A-A-B-A-A-B-B-A-$

$-A-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-B-A-A-A-A-A-$

これらの共重合体となるもののうち特に好ましい化合物としては、下記一般式〔P'〕で示される、エチレングリコールとプロピレングリコールのブロックポリマー

(プルロニック型非イオン)である。

【0056】一般式〔P'〕

$HO-(CH_2CH_2-O)_{j_4}-[CH(CH_3)CH_2-O]_{j_5}$

$-(CH_2CH_2-O)_{j_6}-H$

一般式〔P'〕中、 j_4, j_5, j_6 は前記一般式

〔P〕中の j_4, j_5, j_6 と同義である。

【0057】本発明に用いられるポリアルキレンオキサイド類で好ましいものとしてはポリエチレンオキサイド類であり、平均分子量が10,000～500,000の範囲にあるものが好ましく、特に好ましくはポリエチレングリコール(PEGと称することもある)で、平均分子量が50,000～300,000の範囲のものである。

【0058】ここで本発明におけるポリアルキレンオキサイド類の平均分子量とは水酸基価により算出した分子量である。

【0059】本発明において、更に、インク受容層或いはコート層には界面活性剤、バインダ、硬膜剤の他、無機顔料、着色染料、着色顔料、インク染料の定着剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、顔料の分散剤、消泡剤、レベリング剤、防腐剤、蛍光増白剤、粘度安定剤、pH調節剤などの公知の各種添加剤を添加することもできる。

【0060】本発明において、インク受容層又はコート層には画質を向上させる目的で、インク吸収性を損わない範囲で界面活性剤を添加することが好ましい。用いられる界面活性剤はカチオン系、ノニオン系、ベタイン系のものが好ましく用いられる。また低分子のものでも高分子のものでも、異なる種類のものを併用してもよい。フッ素系の界面活性剤であれば、アニオン系、カチ

オン系、ノニオン系、ベタイン系を問わず用いられ最も好ましい。

【0061】本発明においてアニオン性フッ素系界面活性剤あるいはカチオン性フッ素系界面活性剤は、例えば米国特許2,559,751号、同2,567,011号、同2,732,398号、同2,764,602号、同2,806,866号、同2,809,998号、同2,915,376号、同2,915,528号、同2,918,501号、同2,934,450号、同2,937,098号、同2,957,031号、同3,472,894号、同3,555,089号、英国特許1,143,927号、同1,130,822号、特公昭45-37304号、特開昭47-9613号、同49-134614号、同50-117705号、同50-117727号、同50-121243号、同52-41182号、同51-12392号、英国化学会誌(J. Chem. Soc.)1950年2789頁、同1957年2574頁及び2640頁、米国化学会誌(J. Amer. Chem. Soc.)79巻2549頁(1957年)、油化学(J. Japan Oil Chemists Soc.)12巻653頁、有機化学会誌(J. Org. Chem.)30巻3524頁(1965年)等に記載された方法によって合成することができる。

【0062】これらのフッ素系界面活性剤のうち、ある種のものは大日本インキ化学工業社からメガファック

(Megafac) Fなる商品名で、ミネソタ・マイニング・アンド・マニファクチュアリング・カンパニー社からフルオラッド(Fluorad) FCなる商品名で、インペリアル・ケミカル・インダストリー社からモンフロール(Monfleur)なる商品名で、イー・アイ・デュボン・ネメラス・アンド・カンパニー社からゾニルス(Zonyls)なる商品名で、又、ファルベベルケ・ヘキスト社からリコベット(Licowet) VPFなる商品名で、それぞれ市販されている。

【0063】これらカチオン性フッ素系界面活性剤とアニオン性フッ素系界面活性剤の合計使用量は1m²当たり0.1～1000mgがよく、好ましくは0.5～300mg、更に好ましくは1.0～150mgがよい。併用する時に、それぞれを2種以上ずつ併用しても構わない。その他にノニオン性フッ素系界面活性剤、ベタイン型フッ素系界面活性剤、炭化水素系活性剤を併用してもよい。

【0064】本発明のアニオン性フッ素系界面活性剤とカチオン性フッ素系界面活性剤の添加割合は、モル比で1:10～10:1が好ましく、更には3:7～7:3が好ましい。

【0065】本発明のインクジェット用記録シートにおいては、必要に応じてバックコート層を設けることができる。バックコート層とは、インク受容層を有する面と

反対面（裏面）に形成される層のことであり、実質的にインク受容層の機能を有していても良い。

【0066】バックコート層に用いられる素材としては、インク受容層に用いたものと同様の素材であることが好ましい。

【0067】また、バックコート層には、市販の硬膜剤やマット剤等の物性改良剤を添加することが好ましい。

【0068】その他にも添加剤としてpH調整剤、金属封鎖剤、防カビ剤、粘度調整剤、表面張力調整剤、湿潤剤、防錆剤等を適用することができる。

【0069】本発明において用いられる支持体としては、透明な支持体でも不透明な支持体でも使用目的に応じて用いることができる。

【0070】透明な支持体としては、従来公知のものがいずれも使用でき、例えば、ポリエステル樹脂、セルロースアセテート樹脂、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリ塩化ビニール樹脂、ポリイミド樹脂、セロファン、セルロイドなどのフィルムがある。これらの中で支持体の剛性、透明性の観点からポリエステル樹脂、特にポリエチレンテレフタレートフィルムが好ましい。

【0071】このような透明支持体はその厚さが約10～200 μm 程度のものが好ましく、更に好ましくは50～150 μm 程度のものである。

【0072】不透明支持体としては、樹脂被覆紙、顔料入り不透明フィルム、発砲フィルム等の従来公知のものがいずれも使用できるが、光沢性、平滑性の観点から樹脂被覆紙、各種フィルムが好ましく、手触り感、高級感から樹脂被覆紙、ポリオレフィン樹脂被覆紙、ポリエステル系のフィルムがより好ましい。

【0073】本発明において好ましく用いられるポリオレフィン被覆紙を構成する原紙は、特に制限はなく、一般に用いられている紙が使用できるが、より好ましくは例えば写真用支持体に用いられているような平滑な原紙が好ましい。原紙を構成するパルプとしては天然パルプ、再生パルプ、合成パルプ等を1種もしくは2種以上混合して用いられる。この原紙には一般に製紙で用いられているサイズ剤、紙力増強剤、填料、帯電防止剤、蛍光増白剤、染料等の添加剤が配合される。

【0074】さらに、表面サイズ剤、表面紙力剤、蛍光増白剤、帯電防止剤、染料、アンカー剤等が表面に塗布されていてもよい。

【0075】また、原紙の厚みに関しては特に制限はないが、紙を抄造中または抄造後カレンダー等にて圧力を印加して圧縮するなどした表面平滑性の良いものが好ましく、その坪量は30～250 g/m^2 が好ましい。

【0076】樹脂被覆紙の樹脂としては、ポリオレフィン樹脂や電子線で硬化する樹脂を用いることができる。ポリオレフィン樹脂としては、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリペンテンなどのオレフィンのホモポリマーまたはエチレ

ン-プロピレン共重合体などのオレフィンの2つ以上からなる共重合体およびこれらの混合物であり、各種の密度、熔融粘度指数（メルトインデックス）のものを単独にあるいはそれらを混合して使用できる。

【0077】また、樹脂被覆紙の樹脂中には、酸化チタン、酸化亜鉛、タルク、炭酸カルシウムなどの白色顔料、ステアリン酸アミド、アラキジン酸アミドなどの脂肪酸アミド、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸マグネシウムなどの脂肪酸金属塩、イルガノックス1010、イルガノックス1076などの酸化防止剤、コバルトブルー、群青、セシリアンブルー、フタロシアニンブルーなどのブルーの顔料や染料、コバルトバイオレット、ファストバイオレット、マンガン紫などのマゼンタの顔料や染料、蛍光増白剤、紫外線吸収剤などの各種の添加剤を適宜組み合わせるの好ましい。

【0078】本発明において好ましく用いられる支持体である樹脂被覆紙は、走行する原紙上にポリオレフィン樹脂の場合は、加熱溶融した樹脂を流延する、いわゆる押出しコーティング法により製造され、その両面が樹脂により被覆される。また、電子線により硬化する樹脂の場合は、グラビアコーター、ブレードコーターなど一般に用いられるコーターにより樹脂を塗布した後、電子線を照射し、樹脂を硬化させて被覆する。また、樹脂を原紙に被覆する前に、原紙にコロナ放電処理、火炎処理などの活性化処理を施すことが好ましい。支持体のインク受容層が塗布される面（表面）は、その用途に応じて光沢面、マット面などを有し、特に光沢面が優位に用いられる。裏面に樹脂を被覆する必要はないが、カール防止の点から樹脂被覆したほうが好ましい。裏面は通常無光沢面であり、表面あるいは必要に応じて表裏両面にもコロナ放電処理、火炎処理などの活性化処理を施すことができる。また、被覆樹脂層の厚みとしては特に制限はないが、一般に5～50 μm の厚みに表面または表裏両面にコーティングされる。

【0079】本発明では水性インクが好ましく用いられ、下記の着色剤、液媒体、その他の添加剤からなる記録液体が用いられる。着色剤としては、直接染料、酸性染料、塩基性染料、反応性染料或いは食品用色素等の水溶性染料が挙げられる。

【0080】水性インクの溶媒としては、水及び水溶性の各種有機溶剤、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、イソブチルアルコール等の炭素数1～4のアルキルアルコール類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類；アセトン、ジアセトンアルコール等のケトン又はケトンアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコー

ル等のポリアルキレングリコール類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール等のアルキレン基が2~6個のアルキレングリコール類；グリセリン、エチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールメチル（又はエチル）エーテル、トリエチレングリコール、モノメチルエーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、2H-ピロリジノン等のピロリジノン類、1-メチル-2-ピロリドン、2-ピロリドン等のピロリドン類等が挙げられる。これらの多くの水溶性有機溶剤の中でも、ジエチレングリコール等の多価アルコール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル、ピロリドン類が好ましい。

【0081】本発明においてインクの溶媒はインクヘッドノズルの目詰り防止の観点から水と前記有機溶媒の混合溶媒を用いることが好ましいが、この時、水と有機溶媒の混合比率は重量比で1/9~9/1が好ましく、より好ましくは4/6~9/1である。

【0082】その他のインクへの添加剤としては、例えば、PH調節剤、金属封鎖剤、防カビ剤、粘度調整剤、表面張力調整剤、湿潤剤、界面活性剤及び防錆剤等が挙げられる。

【0083】本発明において、性能に影響のない範囲で本発明のポリマーと共に使用できる化合物としては、フェノール系化合物、チアゾリン系化合物、トリアジン系化合物、モルホリン系化合物、イミダゾール系化合物、グアニジン系化合物及びベンツトリアゾール系化合物等が挙げられる。

【0084】具体的な化合物としてはオルトフェニルフェノールおよびその塩（カリウム、ナトリウム）、2-オクチル-4-イソチアゾリン、ベンツイソチアゾリン-3-オン、2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン、5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン、2-チオメチル-4-エチルアミノ-6-(1, 2-ジメチルプロピルアミノ)-s-トリアジン、ヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリス(2-ヒドロキシエチル)-s-トリアジン、4-(2-ニトロブチル)モルホリン、4-(3-ニトロブチル)モルホリン、2-(4-チアゾリル)ベンツイミダゾール、ドデシルグアニジン塩酸塩、ベンツトリアゾールが挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0085】本発明のインク受容層を形成する方法としては、サイズプレス法、ロールコーター法、ブレードコーター法、エアナイフコーター法、ゲートロールコーター法、ロッドバーコーター法、カーテン法、スライドホッパー法、エクストルージョン法等、通常用いられている塗工方法が用いられる。

【0086】塗工後の乾燥方法に特に制限はないが、特開平6-64306号の4頁に記載されているコールドドライ法は品質感の高い記録シートを得るために好ましい乾燥方法である。

【0087】本発明において、インク受容層は単層構成でも多層構成でもよいが、インク吸収性やインク定着性など機能分離するために複数の層で構成されていることが好ましく、さらに好ましくは3層以上で構成されていることである。また、最上層には微粒子を存在させることが好ましい。

【0088】無機の微粒子の例としては酸化物（例えば二酸化珪素、酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム等）アルカリ土類金属塩（例えば硫酸塩や炭酸塩であって、具体的には硫酸バリウム、炭酸カルシウム、硫酸マグネシウム等）、画像を形成しないハロゲン化銀粒子（塩化銀や臭化銀等で更にハロゲン成分として沃素原子が僅かながら加わってもよい）やガラス等である。

【0089】この他に西独特許2, 529, 321号、英国特許第760, 775号、同1, 260, 772号、米国特許第1, 201, 905号、同2, 192, 241号、同3, 053, 662号、同3, 062, 649号、同3, 257, 206号、同3, 322, 555号、同3, 353, 958号、同3, 370, 951号、同3, 411, 907号、同3, 437, 484号、同3, 523, 022号、同3, 615, 554号、同3, 635, 714号、同3, 769, 020号、同4, 021, 245号、同4, 029, 504号等に記載されている無機マット剤を用いることもできる。

【0090】また、有機のマット剤の例には澱粉、セルロースエステル（例えば、セルロースアセテートプロピオネート等）、セルロースエーテル（例えばエチルセルロース等）、合成樹脂等である。合成樹脂の例としては、水不溶又は難溶性合成ポリマーであり、例えばアルキル（メタ）アクリレート、アルコキシアルキル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリルアミド、ビニルエステル（例えば酢酸ビニル）、アクリロニトリル、オレフィン（例えばエチレン等）、スチレン、ベンゾグアナミン・ホルムアルデヒド縮合物などの単独若しくは組み合わせ、又はこれらとアクリル酸、メタクリル酸、 α , β -不飽和ジカルボン酸、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、スルホアルキル（メタ）アクリレート、スチレンスルホン酸等の組み合わせを単量体成分とするポリマーを用いることができる。

【0091】その他エポキシ樹脂、ナイロン、ポリカーボネート、フェノール樹脂、ポリビニルカルバゾール、ポリ塩化ビニリデン等も用いることができる。

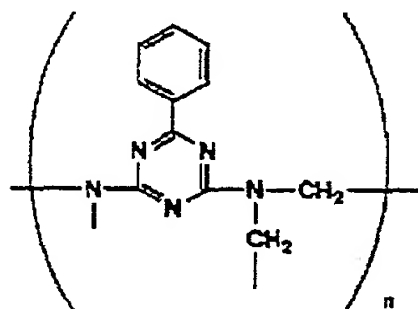
【0092】この他に英国特許第1, 055, 713

号、米国特許第1,939,213号、同2,221,873号、同2,268,662号、同2,322,037号、同2,376,005号、同2,391,181号、同2,701,245号、同2,992,101号、同3,079,257号、同3,262,782号、同3,443,946号、同3,516,832号、同3,539,344号、同3,591,379号、同3,754,924号、同3,767,448号、特開昭49-106821号、同57-14835号等に記載されている有機マツト剤を用いることができる。

【0093】なかでもポリメチルメタクリレート、ベンゾグアナミン・ホルムアルデヒド縮合ポリマー（ベンゾグアナミン樹脂、具体的には下記構造式で示されるもの、例えば商品名エポスター：日本触媒化学工業（株）製：既存化学物質7-31など）、ポリオレフィン（例えば商品名フロービーズLE-1080、CL-2080、HE-5023：製鉄化学製或いは商品明ケミパールV-100：三井石油化学製）、ポリスチレンビーズ（モリテックス社製）、ナイロンビーズ（モリテックス社製）、AS樹脂ビーズ（モリテックス社製）、エポキシ樹脂ビーズ（モリテックス社製）、ポリカーボネート樹脂（モリテックス社製）等が好ましい。

【0094】

【化7】



【0095】これらの微粒子は公知の合成法に基づき合成することができる。

【0096】

【実施例】以下、実施例及び比較例に基づいて本発明を具体的に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

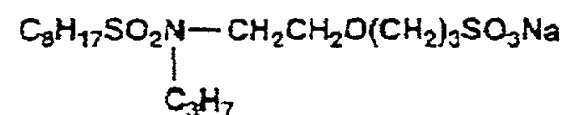
【0097】実施例1

坪量100g/m²、JIS規格に基づくサイズ度が35秒の上質紙の片面に、例示化合物1で示されるポリマーを固形分として10重量%、下記界面活性剤FA、FKを固形分に対し0.3重量%となるように塗工液を調整し、乾燥固形分として3g/m²となるようにバーコート法により塗工し、試料を作製した。

【0098】

【化8】

界面活性剤 FA



界面活性剤 FK



【0099】実施例2

例示化合物2で示されるポリマーを使用し、実施例1と同様の操作により試料を作製した。

【0100】実施例3

例示化合物7で示されるポリマーを使用し、実施例1と同様の操作により試料を作製した。

【0101】実施例4

本発明の範囲内のポリマーであるポリメントNK100PM（日本触媒（株）製）を使用し、実施例1と同様の操作により試料を作製した。

【0102】実施例5

例示化合物13で示されるポリマーを使用し、実施例1と同様の操作により試料を作製した。

【0103】実施例6

例示化合物14で示されるポリマーを使用し、実施例1と同様の操作により試料を作製した。

【0104】実施例7

例示化合物15で示されるポリマーを使用し、実施例1と同様の操作により試料を作製した。

【0105】比較例1

特開昭57-64591号の例示化合物1を使用した他は実施例1と同様の操作により試料を作製した。

【0106】比較例2

市販の媒染剤PAA-HCL-H（日東紡（株）製；ポリアリルアミン塩酸塩）を使用した他は実施例1と同様の操作により試料を作製した。

【0107】比較例3

市販の媒染剤ポリフィックス601（昭和高分子（株）製；特殊ポリアミン樹脂）を使用した他は実施例1と同様の操作により試料を作製した。

【0108】比較例4

市販の媒染剤フィックスオイルR737（明成化学（株）製；エピクロ／ポリアミン樹脂）を使用した他は実施例1と同様の操作により試料を作製した。

【0109】比較例5

上記上質紙をそのまま使用した。

【0110】上記実施例1～4、比較例1～5により作製された試料をインクジェットプリンター（セイコーエプソン（株）社製；MJ5000C）及び専用インクを

用いて23℃、55%に調湿された部屋でイエロー、マゼンタ、シアン、ブラック（以下それぞれY、M、C、BLで表す）の各色を用いて単色及び自然画像をプリントし以下に示す評価方法により評価した。その結果を表1に示す。

【0111】（評価方法）

画像濃度：プリントした試料のY、M、C、BLの最高濃度部をマクベス濃度計により測定した。

【0112】ビーディング：自然画像よりドットのざらつき度合いを目視にて評価した。

【0113】

◎：全くざらつきが無く、優れている

○：緑色部にわずかなざらつきが確認されるが実害レベルではない

△：緑色部と、青色部にざらつきが確認される

×：全体的にざらつきが酷く、商品レベルにならない

耐水性：プリントした試料のY、M、C、BLの最高濃度部を測定した後、25℃の水道水に1時間浸漬させたあと、もう一度測定し、濃度の減少率で表した。

【0114】耐光性：プリントした試料のY、M、C、BLの最高濃度部を測定した後、70000ワルクスキセノンフェードメーターに3日間照射したあと、もう一度測定し、濃度の減少率で表した。

【0115】耐剥がれ性：Y、M、C、BLの最高濃度部に水道水を2～3cc滴下し、乾いた布で軽くふき取った後の状態を目視にて評価した。

【0116】

◎：全く変化無し

○：高濃度部でわずかに脱色するが表面は変化無し

△：高濃度部でわずかに脱色し、表面もざらついている

×：色滲みを生じ、表面もざらついている。

【0117】耐湿性：M部の最低濃度部から最高濃度部までの16段階の濃度変化ウエッジを作製し、25℃、80%の環境下に3日間保存し、保存前と比べての変化度合いを目視にて評価した。

【0118】

◎：全く変化無し

○：低濃度部でわずかな滲みが確認されるが実害性に問題ないレベル

△：低濃度部から中濃度部にかけてわずかな滲みが確認される

×：全体的に滲んでおり、商品レベルとして問題である以上の評価結果を表1に示す。

【0119】

【表1】

	濃度				ビーディング	耐水性(%)				耐はがれ性	耐光性(%)				耐湿性
	Y	M	C	BL		Y	M	C	BL		Y	M	C	BL	
比較例1	1.5	1.4	1.9	1.8	◎	2	4	3	5	△	20	70	30	30	○
比較例2	1.5	1.5	1.6	1.7	○	5	10	6	12	△	10	50	10	20	△
比較例3	1.4	1.5	1.9	1.8	×	6	8	10	16	△	12	47	17	15	△
比較例4	1.4	1.6	1.8	1.7	○	8	10	10	13	△	15	30	18	14	×
比較例5	1.2	1.2	1.5	1.5	○	60	55	70	80	×	10	30	10	10	×
実施例1	1.7	1.6	2.1	2.2	◎	1	2	0	2	◎	10	13	8	5	○
実施例2	1.7	1.5	2.3	2.4	◎	1	1	1	2	◎	12	15	7	6	○
実施例3	1.7	1.6	2.1	2.3	◎	1	3	1	2	◎	10	14	9	5	○
実施例4	1.7	1.6	2.1	2.2	◎	0	0	1	1	◎	9	10	8	5	○
実施例5	1.7	1.6	2.1	2.4	◎	0	0	1	0	◎	8	9	8	4	○
実施例6	1.7	1.6	2.1	2.4	◎	0	0	1	0	◎	8	10	7	5	○
実施例7	1.7	1.6	2.1	2.4	◎	0	0	1	0	◎	8	9	8	4	○

【0120】表1の結果から、本発明のインクジェット用記録シートは濃度、画質、耐水性、耐剥がれ性、耐湿性いづれにおいても良好な効果を示していることが判る。

【0121】実施例8～13

坪量100g/m²、JIS規格に基づくサイズ度が3

5秒の上質紙の片面に、例示化合物1で示されるポリマーを固形分として10重量%となるように塗工液を調整し、乾燥固形分として表2記載の値となるようにバーコート法により塗工し、試料を作製した。

【0122】

【表2】

	塗工量 g/m ²	耐剥がれ性	濃度				ヒートインク
			Y	M	C	BL	
実施例8	3	○	1.7	1.6	2.1	2.2	○
実施例9	0.05	○	1.5	1.4	1.9	2.0	○
実施例10	0.1	○	1.7	1.6	2.1	2.2	○
実施例11	1	○	1.7	1.6	2.1	2.2	○
実施例12	5	○	1.7	1.6	2.1	2.2	○
実施例13	10	○	1.7	1.6	2.1	2.2	○

【0123】表2の結果より、本発明の化合物の塗工量が0.1以上5g/m²以下の時、特に良好な結果を示すことが判る。

【0124】実施例14～23

坪量100g/m²、JIS規格に基づくサイズ度が35秒の上質紙の片面に、例示化合物1で示されるポリマーを固形分として5重量%、表3に記載される水溶性ポリマー又はゼラチンを5重量%となるように塗工液を調整し、乾燥固形分として6g/m²となるようにバーコ

ート法により塗工し、試料を作製した。(水溶性ポリマー又はゼラチンが未添加の場合は3g/m²とした。)

この時、評価基準にインクの乾燥性を加え評価を行った。

【0125】インクの乾燥性：25℃、80%RHの条件下においてプリント後、指で触り、乾燥するまでの時間を確認した。

【0126】

【表3】

No.	水溶性ポリマー		インクの乾燥性	耐水性	耐剥がれ性
	種類	製品名			
実施例14	ポリビニルアルコール	コーセーGL05(日本合成化学(株))	5秒以内	○	○
実施例15	ポリビニルピロリドン	K-90(BASF(株))	5秒以内	○	○
実施例16	ポリエチレンオキシド	R-150(明成化学(株))	5秒以内	○	○
実施例17	ポリアクリル酸	関東化学(株)	10秒	○	○
実施例18	ポリアクリルアミド	関東化学(株)	10秒	○	○
実施例19	ノニオン変成ポリビニルアルコール	OKS9162(日本合成化学(株))	5秒以内	○	○
実施例20	カチオン変成ポリビニルアルコール	CM-318(クラレ(株))	5秒以内	○	○
実施例21	アルカリ処理ゼラチン	KV3000(コニカゼラチン(株))	5秒以内	○	○
実施例22	酸処理ゼラチン	PM46D(宮城化学工業(株))	5秒以内	○	○
実施例23	未添加		30秒	○	○

【0127】表3の結果より、水溶性ポリマー又はゼラチンを併用するとインクの耐水性、耐剥がれ性に加えて高湿度条件下における乾燥時間が速くなることが判る。

【0128】実施例24

実施例1～4及び比較例1～5において上質紙を以下に示す支持体A～Cに変更し、併用バインダーとして酸処理ゼラチンPM46D(宮城化学工業(株)製)と変成ポリビニルアルコールOKS9162(日本合成化学(株)製)をそれぞれ3g/m²加えた他は同様の操作により評価を行った。

【0129】支持体A：原紙の表面に低密度ポリエチレン70部と高密度ポリエチレン20部からなる樹脂組成物を20g/m²塗工し、裏面に低密度ポリエチレン50部と高密度ポリエチレン50部からなる樹脂組成物を20g/m²塗工した支持体(100μ)

支持体B：ポリエチレンテレフタレート(PET)フィ

ルム(厚み150μm)

支持体C：酸化チタン含有PETフィルム(厚み150μm)

その結果、支持体A～Cを用いると、上質紙に比べ全体的に濃度が10%向上したが、比較例1～5で示される化合物を用いた場合、耐水性と耐剥がれ性が20%以上劣化した。ところが、本発明のインクジェット用記録シートは濃度が10%向上し、且つ表1で示した耐水性と耐剥がれ性の効果を発揮していることが判り、上記の支持体においても十分効果が見られた。

【0130】

【発明の効果】インク受容層が本発明のポリマーを含有させることにより、濃度、画質、耐水性、耐剥がれ性、耐湿性いづれにおいても優れた性能を有するインクジェット用記録シートが得られる。